

メラミン—ホルマリン樹脂接着剤に就て

佐 藤 誠

工学部 應用化学科

I 緒 言

現在合板製造に使用されている接着剤の中、冷圧用としては大豆蛋白系統のもの、ヴィスコース及び尿素樹脂等がある。これらの接着剤は原料の点から考へても解るように耐水性悪く、又時に材質を汚染する等の欠点がある。そこでこれらの欠点を改善するためにメラミン—ホルマリン樹脂の使用を試みた。然るにメラミン—ホルマリン樹脂の初期縮合物のみでは貯藏期間が比較的短いので膠化抑制剤としてチオ尿素、レゾルシン、ヘキサメチレンテトラミン等を用い略々目的を達することが出来た。

今回はチオ尿素を用いた場合の強度試験結果に就て述べ、其の効力を判定し以てメラミン—ホルマリン樹脂接着剤の製造に資せんとする。

II 資料及び実験方法

〔I〕 接着剤の製造

(1) メラミン—日本カーバイト工業株式会社より 寄贈を受けたものを熱水より再結晶して使用した。 $mp. = 340^{\circ} \sim 342^{\circ}C$

(2) ホルマリン—市販工業用ホルマリンに炭酸マグネシウムの粉末を適量加へ共存する磷酸を中和した後濾過して使用した。その濃度は沃度法で測定し 34.5% (重量) であつた。

(3) チオ尿素—化学用1級品を使用した。

(4) 接着剤の製造—メラミン、ホルマリンの配合割合、反応温度、及び縮合剤をかへて種々の組成の樹脂を製造したが結局次の如くして製造した樹脂が最もよい結果を与へた。即ち予めホルマリン $52g$ ($\frac{6}{10}$ モル) を $500cc.$ の三口フラスコに入れ湯浴上にて $60^{\circ} \sim 65^{\circ}C$ に加熱し置き、次にメラミン $12.6g$ ($\frac{1}{10}$ モル) を激しく攪拌しつつ投入、アムモニア水を加へて弱アルカリ性とし加熱溶解せしめる。約 $30 \sim 40$ 分加熱を続けるとヘキサメチロールメラミンの結晶が析出し始める。温度を $70 \sim 75^{\circ}C$ に上げ加熱を続けるとヘキサメチロールメラミンが溶解する。この時チオ尿素 $7.6g$ ($\frac{1}{10}$ モル) を加へ同温度に加熱を続けると反応系の PH が漸次酸性側に移行する。反応の終点は反応系より試料を取り出しこれに一定量の硬化剤を加へて硬化時間を測定し、略々一定と成つた所で加熱を止め、苛性ソーダの溶液を加へて PH を 7.9 にもどしたものを接着剤として使用した。かくして得た樹脂液の濃度は $35 \sim 40\%$ であつた。尚チオ尿素の量を種々かへて接着剤を製造したが其の製造法は全く上述の方法と同様である。

〔II〕 合板の製造

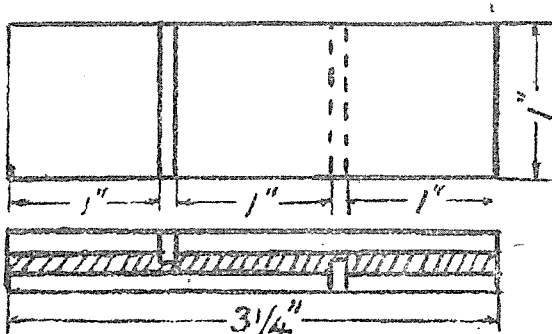
以上の様にして製造した樹脂液に、硬化剤として塩化アムモニアの結晶を適量加へたものを糊液とする。使用した單板はブナ $1mm$ 厚さのもので、中板の両面に糊液を塗布し木理直交の三枚合せとし、 $15kg/cm^2$ の圧で常温の下に 16 時間圧縮して合板を作つた。其

の後一定湿度(飽和硝酸アムモニア使用)の下で35~40°Cに3時間乾燥したものを試料とした。試料の作製に際しては使用する単板の選定に注意すべきで、即ち単板の板目と柾目とを比較すれば、板目のものは面が少々疎で、硬軟部一様でない故、実験には柾目のものを用いるべきであるが、入手困難であつたので板目のものを使用した。

〔Ⅲ〕 合板接着力試験法

合板の接着力試験は昭和23年8月16日実施された日本輸出合板規格(JES輸出60)に従つ

第1図 試験片



て行つた。即ち第1図に示すような試験片を用い、5トン アムスラー万能試験機を用い、荷重500kgの下で抗張力を測定し、接着力は次式により計算した。

$$\text{接着力}(S) = \frac{P}{b \times h} \text{ kg/□"}$$

但し p : 最大荷重……kg

b : 接着面の巾……吋

h : 接着面の長……吋

接着力の測定結果は同一の大気湿度及び温度に於て行はれた10個の試験片に就ても試験木材の木目等の状態及び接着方法等で著しい不同を來すこと多く、文献¹⁾に徴しても最大値と最小値との差が最も大なるもので73%に及ぶ事実を掲げている。本実験に於ても最大値と最小値との開きは50%以上に及ぶものがある。この原因は単板の品質ならびに接着剤の水分に起因するものと考へられ、接着剤製造に際し、過剰に存在する水分を減圧蒸発せしめて適当濃度の樹脂液を作り、接着剤として使用すれば相当に改善されるものと考へられる。

上述の如く接着力の測定結果は個々の試験片によつて相当大きな差異を与えるので、多数の実験を行つて其平均値を採用する必要がある。本実験に於ては10個の試験片の平均値をとつた。

Ⅲ 実験結果

〔Ⅰ〕 各種接着剤の接着力の比較

現在使用されている主なる2, 3の接着剤と前述の如く製造したメラミン-ホルマリン樹脂接着剤を用いて合板を作り接着力を比較した。その結果は第1表に示す如くである。

第1表 各種接着剤の接着力の比較

接 着 剤	接 着 力 kg/□"			破壊状況	引張方向
	最 大	最 小	平 均		
酪 豆 一 号	60	26	42	剝 離	(⊥)
酪 豆 二 号	68	10	17	"	"
カゼイン完全配合	103	27	52	"	"
大 豆 グ ル ー	15	4	11	"	"
メ ラ ミ ン ー Ⅰ	100	41	78	"	"
メ ラ ミ ン ー Ⅱ	85	26	51	"	"

表中メラミン以外の接着剤は次の如く使用した。即ち

- (イ) 酪豆一号 30～40°Cの温水2.5倍（重量）で充分に捏和して塗布
- (ロ) 酪豆二号 酪豆一号と同じ
- (ハ) 大豆グルー 35°Cの温水2.7～3倍で捏和
- (ニ) カゼイン完全配合 酪豆一号と同じ
- (ホ) メラミン—I 前述の方法で作つたメラミン—チオ尿素—ホルマリン樹脂
- (ヘ) メラミン—II メラミン—尿素—ホルマリン樹脂で製造法はチオ尿素の場合と同じ。

第1表より明かな如く現今主として使用されている接着剤よりもメラミン樹脂接着剤の方が大きい接着力を示している。又メラミン樹脂接着剤を用いた合板は全く汚染を生ぜず、予期した如く充分に接着剤としてよい性能を有することを知つた。

〔Ⅱ〕 材種による接着力の変化

接着力を測定するに際し引張方向が中板の木理に平行の場合（㊦）及び直角の場合（㊧）とで接着力の大きさ或は試験片の破壊状況に如何なる影響があるかを見るために各種の材料を用い接着力を比較した。得たる結果を第2表(1)及び(2)に示す。

第2表 (1) 材種による接着力の比較

材 種	接 着 力 kg/\square''			破 壊 状 況	引 張 方 向
	最 大	最 小	平 均		
カ バ	330	290	313	切 断	㊦
ブ ナ	244	68	175	〃	〃
ナ ラ	242	42	119	〃	〃
ト チ	153	83	118	〃	〃
セ ン	143	80	112	〃	〃
マ ツ	139	89	110	〃	〃
ス ギ	136	71	104	〃	〃

第2表 (2) 材種による接着力の比較

材 種	接 着 力 kg/\square''			破 壊 状 況	引 張 方 向
	最 大	最 小	平 均		
マ ツ	129	80	105	剥 離	㊧
ナ ラ	105	75	90	〃	〃
カ バ	98	80	89	〃	〃
セ ン	87	55	69	〃	〃
ブ ナ	78	45	58	〃	〃
ト チ	48	33	42	〃	〃
ス ギ	26	11	19	〃	〃

第2表 (1) 及び (2) より明かなる如く破壊状況は引張方向が中板の木理に平行の場合は何れの試験片も悉く切斷一方中板の木理に直角の場合は剥離する。従つて接着剤の接着

力を比較するには引張方向が試験片の中板の木理に直角方向に成るように試験機にはさむのがよろしいように思はれる。この事は次の温冷水試験にも同様に認められる。

猶材種による接着力の変化を見ればカバ、ブナ等の闊葉樹は松、杉等の針葉樹に比し接着力が大きい。尙第2表(2)では松が最も大きな接着力の値を示しているが用いた松の單板は厚さが3~4mmのもので他のものと正確には比較し難い。

〔Ⅲ〕 温冷水浸漬試験

本試験はJES輸出60によれば第2類合板即ち尿素—ホルマリン樹脂又は同等以上の耐水耐久性のある接着剤で接着した場合の合板に適用される事に成つている。従つてメラミン—ホルマリン樹脂のみの接着剤を用いた場合は第1類合板に属する事と成り煮沸試験を適用すべきであるが、本接着剤にはチオ尿素を用いているので第2類合板に適用される温冷水浸漬試験を行つた。この方法は試験片5個を $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ の温水中に3時間浸漬し、後試験片を室温の水中に冷める迄浸漬し置き未だ濡れたままの状態に接着力を測定するもので、得たる結果を第3表(1)及び(2)に示す。

第3表 (1) 温冷水浸漬試験

材 種	接 着 力 kg/\square			破 壊 状 況	引 張 方 向
	最 大	最 小	平 均		
カ バ	356	18	231	切 断	①
ナ ラ	305	106	187	"	"
ブ ナ	220	57	159	"	"
マ ツ	132	22	78	"	"
セ ン	97	15	54	"	"
ス ギ	81	4	51	"	"
ト チ	38	7	16	"	"

第3表 (2) 温冷水浸漬試験

材 種	接 着 力 kg/\square			破 壊 状 況	引 張 方 向
	最 大	最 小	平 均		
カ バ	184	170	177	剝 離	①
ブ ナ	118	111	115	"	"
ナ ラ	107	95	101	"	"
ト チ	103	49	76	"	"
セ ン	98	57	69	"	"
ス ギ	45	31	43	"	"
マ ツ	23	8	16	"	"

前節で述べた如く温冷水浸漬試験の結果の破壊状況も引張方向が中板の木理に平行の場合には切断、直角の場合は剝離で、従つて接着力を比較するには中板の木理に直角方向に引張る方がよろしく、以下本報告に於ては中板の木理横目の試験片を用いて接着力を比較した。

第2表と第3表とを比較すれば温冷水浸漬試験の結果は、中板の木理縦目の場合は常態の場合より接着力が減少、一方中板の木理横目の場合は増加している。一般に木材の強度は含水率によつて非常に変化し水分の減少に比例して増加する。従つて中板の木理縦目の場合の温冷水試験の結果は常態接着力より減少しているのは当然であるが、前に指摘した如く、中板の木理横目の場合の方が接着力の比較に適當であるとすれば、中板の木理横目の場合の温冷水浸漬試験の結果は常態の場合と大差なく、僅か増加の傾向がある。即ち予期した如くメラミン-ホルマリン樹脂接着剤は耐水性にすぐれている事が解る。

〔IV〕 チオ尿素及び硬化剤の使用量が接着力に及ぼす影響

チオ尿素をメラミン-ホルマリン樹脂接着剤の膠化抑制剤として使用すれば貯蔵期間は全く用いない場合よりも遙かに長く（約4ヶ月間安定）なる。そこでチオ尿素及び硬化剤としての塩化アムモニアの使用量が接着力に及ぼす影響を見るためにチオ尿素及び塩化アムモニアの量を種々かへて接着力を試験した。尙材料の関係で單板はブナを使用した。得たる結果を第4表に示す。

第4表 チオ尿素及び硬化剤の使用量と接着力

チオ尿素 (%)	硬 化 剤 (%)	接 着 力 kg/cm^2			破 壊 状 況
		最 大	最 小	平 均	
0	2.5	66	15	39	剝 離
	5.0	61	16	29	〃
	10.0	33	10	25	〃
20	2.5	128	35	84	剝 離
	5.0	85	32	51	〃
	10.0	29	8	12	〃
40	2.5	118	39	72	剝 離
	5.0	66	22	48	〃
	10.0	45	35	40	〃
60	2.5	91	25	62	剝 離
	5.0	50	23	32	〃
	10.0	115	55	81	〃
80	2.5	45	25	37	剝 離
	5.0	48	27	31	〃
	10.0	91	43	67	〃
100	2.5	75	30	51	剝 離
	5.0	80	40	55	〃
	10.0	43	36	40	〃

表中チオ尿素の使用量はメラミンに対する重量%で、又硬化剤の使用量は樹脂接着剤に対する重量%で示した。

第4表に見る如くチオ尿素の使用量は接着力に大きな影響を及ぼさぬが接着剤の貯藏期間は前述の如く延長される。貯藏期間ならびに接着力から考へてチオ尿素はメラミンに対し40%以上使用する事が望ましい。

チオ尿素と接着剤の安定性に関しては後日詳細報告する予定であるが、尿素樹脂接着剤に関して秋田氏の云はれる如く反応初期の縮合に於てメチロール末端基($-\text{CH}_2\text{OH}$)とアミノ末端基($-\text{NH}_2$)との結合による $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 橋を媒介とする網状組織の生成に起因すると考へるのが妥当であると思はれる。

尚硬化剤の使用量は少い方が作業もし易く又その使用量は約5%迄は接着力に余り影響を及ぼさぬ故2.5~5%を使用すれば充分である。

〔V〕 乾燥方法の接着力に及ぼす影響

水圧機より取り出した合板は直ちに35~40°Cの一定湿度に保てる乾燥機中で乾燥したが、この場合屢々合板がそり、又時に剝離する場合もあつた。接着剤を塗布した後の合板には相当量の水分が含まれるので乾燥方法によつては当然そりを生じ、従つて剝離する場合も生ずべきで乾燥方法は合板の接着力に大きな影響を及ぼす事か考へられる。そこで前述の如く35~40°Cに乾燥したものと2ヶ月間デンケーター中で乾燥したものの接着力を測定し次のような結果を得た。

第5表 (1) 35~40°Cで乾燥せる場合

接 着 剤	硬 化 剤 %	接 着 力 kg/\square''			破 壊 状 況
		最 大	最 小	平 均	
酪 豆 一 号	—	60	26	42	剝 離
酪 豆 二 号	—	32	10	31	〃
メラミン樹脂	2.5	66	15	39	〃
	5.0	61	16	29	〃
	10.0	33	10	25	〃

第5表 (2) デンケーター中で2ヶ月間自然乾燥せる場合

接 着 剤	硬 化 剤 %	接 着 力 kg/\square''			破 壊 状 況
		最 大	最 小	平 均	
酪 豆 一 号	—	91	40	65	剝 離
酪 豆 二 号	—	68	36	46	〃
メラミン樹脂	2.5	130	65	89	〃
	5.0	143	100	123	〃
	10.0	100	43	74	〃

硬化剤は塩化アムモニアを使用 メラミン樹脂接着剤はチオ尿素を含みぬものである。

第5表(1)及び(2)に見る如く自然乾燥せるものの方が接着力は遙かに大きい。即ち強制乾燥せる場合は残存せる水分が急激に逸散するため前述の如く合板がそり又剝離する事と成り接着力も小さくなるものと考へられる。従つて理想的には長期間にわたり合板を自然乾燥することが望ましいが工業的には製品を長期間放置するのは経済的に不利である故

に温度ならびに関係湿度等を適当に選び接着力を減少せしめることなく短期間に乾燥する事が必要で合板の乾燥方法は一つの大きな問題と成る。

〔VI〕 熱圧に就て

以上述べた合板は何れも室温で圧搾せるもので、冬期間暖房のない工場で夜間圧縮した本実験に於ては零下5~10°Cの低温の中に行つたもので、従つて十分に樹脂の硬化が行はれぬ事は明かである。そこで圧搾時に熱を加へた即ち熱圧と冷圧の場合の接着力を比較、次のような結果が得られた。

第6表 熱圧及び冷圧合板の比較

接 着 剤	接 着 力 $kg/\square"$			破 壊 状 況	厭 搾 法
	最 大	最 小	平 均		
メラミン—I	100	41	78	剝 離	冷 圧
メラミン—II	85	26	51	"	"
強 化 木	229	119	187	切 断	熱 圧
テゴフィルム	86	71	83	"	"

表中

強化木—硬化剤を入れずにメラミン—チオ尿素—ホルマリン樹脂接着剤を中板の両面に塗布自然乾燥したものを120°C 250 $kg/\square"$ で30分間圧縮した。

テゴフィルム 日本紙に硬化剤を入れぬ同上樹脂液を塗布後乾燥しこのものを中板の両面に重ね120°C 250 $kg/\square"$ で10分間圧縮した。

表より明かな如く熱圧合板は冷圧合板よりも遙かに接着力大きく又破壊状況も冷圧の場合は悉く剝離するものが熱圧合板では切断と成り充分に接着力を表はす事を示している。

〔VII〕 總 括

前述の如く本実験に使用せる單板は材料の関係でロータリーベニアで従つて板目板であり柁目板よりも膠着が部分的に不同と成り易く更に当地方の冬期の低温の際に行つたために一層膠着不良の原因と成り接着力は比較的小さく而も不同の値を示してはいるが以上の結果より

1. チオ尿素はメラミン—ホルマリン樹脂接着剤の膠化抑制剤として有効であり而もチオ尿素を使用する事によつて接着力並に耐水性は低下せぬ事。
2. 貯藏期間よりみてチオ尿素はメラミンに対して40%以上用いる事が望ましい事。
3. 硬化剤は 2.5~5%用いれば充分である事。
4. 接着力の測定は 引張方向が中板の木理に 直角になるようにして行う 方がよろしい事を知つた。

終りに臨み御懇篤な御指導を賜つた東京工業大学杉野教授並に御援助戴いた日本カーバイト工業株式会社 大洋化工木材株式会社に心より御礼を申しあぐると共に実験に協力された金子功一郎 吉池尊両氏に深謝する。

尙研究費の一部は文部省科学研究費によるもので茲に記して深謝の意を表する。

引 用 文 献

- 1) 泉 岩 太, 材業彙報 第24号 93頁其他
- 2) 秋 田 務, 工化 51, 43 (1948)

Research on the melamine-formaldehyde resin adhesives

Makoto SATO

Department of applied chemistry, Faculty of Engineering

Resume

Even though there are some adhesives for cold pressing, such as casein, viscose and urea formaldehyde resin, they fall behind the melamine resin adhesives in resistance to water. In general, the melamine-formaldehyde resin adhesives are very sensitive to small variation in PH and gelatinize to solid materials. Therefore, it is very important to observe the effect of the gelatinization- controlling reagents to these adhesives.

Good results have been attained with thio-urea, resorcin and hexamethylene-tetramine. In this paper the effect of thio-urea is discussed in the view of tensile strength and a new process for the production of melamine-formaldehyde resin adhesive was proposed.